

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031665

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

(51)Int.Cl.

C07D305/06
B01J 31/02

(21)Application number : 11-201227

(71)Applicant : TOAGOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1999

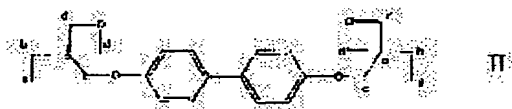
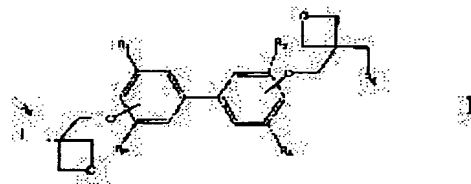
(72)Inventor : KURIYAMA AKIRA
ITO NAOKAZU
SUZUTA TETSUYA

(54) BIPHENYL DERIVATIVE HAVING OXETANE RING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new biphenyl derivative which has specific oxetane rings and is useful for obtaining photocurable resins or thermosetting resins capable of being extremely quickly cured with light or heat to produce the cured products having high refractive indexes, excellent cured degrees, excellent heat resistance, excellent mechanical characteristics, and so on.

SOLUTION: A compound of formula I (R1 to R4 are each H or methyl; R5, R6 are each H or a 1 to 6C alkyl), for example, 4,4'-bis(1-ethyl-3-oxetanylmethoxy)biphenyl of formula II. The compound of formula I is obtained by reacting biphenyl with a 3-alkyl-3-chloromethyloxetane or 3-chloromethyloxetane in the presence of an alkali metal hydroxide, an alkali metal hydride or an alkali metal preferably at 100 to 120° C for 4 to 12 hr. The alkali metal hydroxide or the like is preferably used in an amount of 1.6 to 2.6 moles per mole of the biphenyl. The further employment of a phase transfer catalyst is preferable.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3775465

[Date of registration] 03.03.2006

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-31665

(P2001-31665A)

(43)公開日 平成13年2月6日(2001.2.6)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

C 0 7 D 305/06

C 0 7 D 305/06

4 C 0 4 8

B 0 1 J 31/02

B 0 1 J 31/02

X

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-201227

(22)出願日 平成11年7月15日(1999.7.15)

(71)出願人 00003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 栗山 晃

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 伊藤 直和

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 鈴田 哲也

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

Fターム(参考) 4C048 TT02 UU10 XX02 XX04

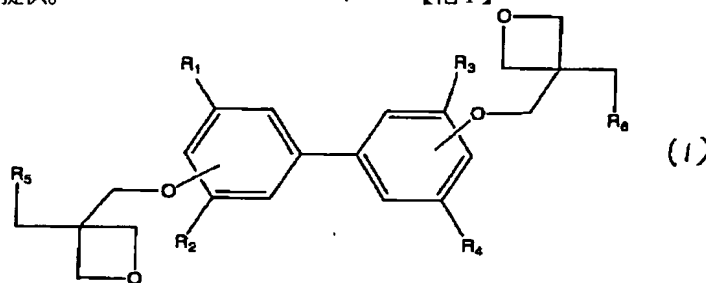
(54)【発明の名称】 オキセタン環を有するビフェニル誘導体

(57)【要約】

【課題】カチオン重合が可能なオキセタン環を有する新規なビフェニル誘導体の提供。

*【解決手段】下記式(1)で表されるオキセタン環を有するビフェニル誘導体。

【化1】



(式中、R₁~R₄は水素原子またはメチル基を示し、R₅およびR₆は水素原子または1~6個の炭素原子を有す

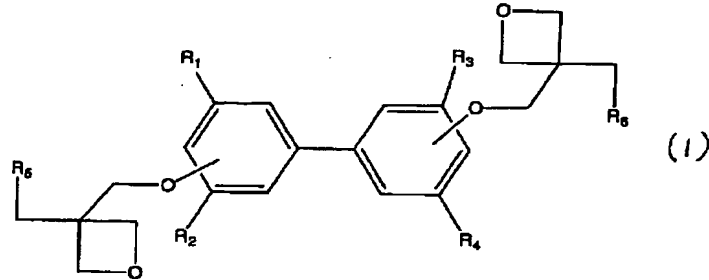
るアルキル基を示す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で表されるオキセタン環を有*

*するビフェニル誘導体。

【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子またはメチル基を示し、 R_5 および R_6 は水素原子または1~6個の炭素原子を有するアルキル基を示す)

【請求項2】水酸化アルカリ金属、アルカリ金属水素化合物またはアルカリ金属の存在下、ビフェノールと3-アルキル-3-クロロメチルオキセタンまたは3-クロロメチルオキセタンと反応させることを特徴とする請求項1記載のオキセタン環を有するビフェニル誘導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

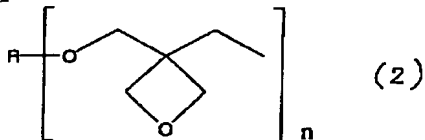
【発明の属する技術分野】本発明は、カチオン重合が可能なオキセタン環を有する新規なビフェニル誘導体およびその製造方法に関するものである。なお、該化合物から得られる光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂は高屈折率であり、かつ、硬化性、耐熱性および機械特性に優れるので、塗料、コーティング材、接着剤およびレンズ等に利用可能である。

【0002】

【従来の技術】オキセタン環を有する化合物(以下、オキセタン化合物という)は、光開始カチオン重合または硬化が可能なモノマーとして、近年注目を浴びている化合物であり、多くの単官能性および多官能性オキセタン化合物が報告されている。例えば、Pure Appl. Chem., A29(10), pp. 915(1992)及びPure Appl. Chem., A30(2&pp;3), pp. 189(1993)には種々のオキセタン化合物の合成法が記載されている。また、DE 1,021,858には、下記式(2)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0003】

【化2】



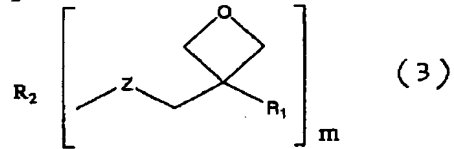
【0004】(式中、 R は1または2の原子価を有する芳香族残基であり、 n は1または2である)

【0005】さらに、特開平6-16804号公報に

は、下記式(3)で表されるオキセタン化合物が開示されている。

【0006】

【化3】



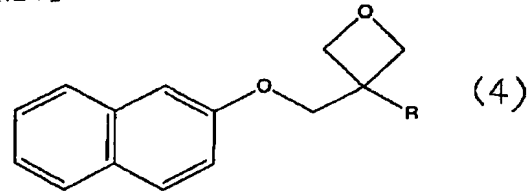
【0007】(式中、 R_1 は水素原子、炭素数1~6のアルキル基、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基、チエニル基またはフッ素原子を示し、 R_2 は、鎖状または分岐状ポリ(アルキレンオキシ)基、キシリレン基、シロキサン結合およびエステル結合から成る群から選ばれる多価基を示し、 Z は酸素原子または硫黄原子を示し、 m は2、3または4である。)

【0008】そして、特開平8-245783号公報には、2, 2'-ビトリレンジル骨格を有する二官能性オキセタンを始めとする数多くのオキセタン化合物類の記載がある。また、特開平7-17958号公報にはアリルクロライドとヒドロキシメチルオキセタンとの反応によるオキセタン化合物の合成法が記載されている。

【0009】一方、オキセタン環を有するナフタレン誘導体としては、Bull. Soc. Chim. Fr.;FR; 1965; 694-700に下記式(4)で示されるオキセタン化合物が開示されている。

【0010】

【化4】



【0011】(式中、 R はメチル基またはエチル基を示す)

【0012】しかしながら、上記ナフタレン誘導体は、1分子中にオキセタン環を1個しか含まないため、熱や

光での硬化性が不十分である。なお、これまでのところ、本発明における1分子中に2個のオキセタン環を有するビフェニル誘導体は知られていない。

【0013】

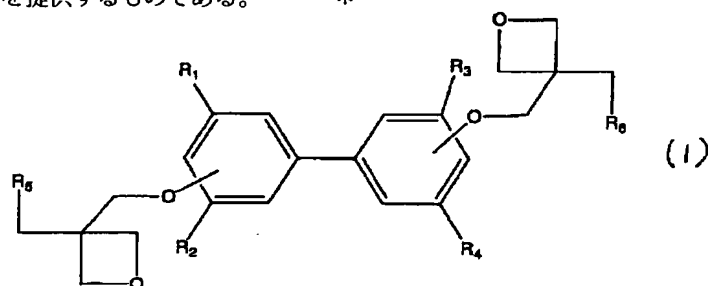
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、1分子中に2個のオキセタン環を有する新規なビフェニル誘導体およびその製造方法を提供するものである。 *

*【0014】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は下記式(1)で表されるオキセタン環を有するビフェニル誘導体である。

【0015】

【化5】



【0016】(式中、 $R_1 \sim R_4$ は水素原子またはメチル基を示し、 R_5 および R_6 は水素原子または1~6個の炭素原子を有するアルキル基を示す)

【発明の実施の形態】

【0017】本発明におけるオキセタン環を有するビフェニル誘導体は前記式(1)で表される化合物であり、式(1)における $R_1 \sim R_4$ は水素原子またはメチル基であり、 R_5 および R_6 は水素原子または1~6個の炭素原子を有するアルキル基であり、これらの中でも原料の入手のし易さから、 $R_1 \sim R_4$ としては水素原子が、また、 R_5 および R_6 がとしてはメチル基およびエチル基が好ましい。上記オキセタン環を有するビフェニル誘導体の製造方法としては、水酸化アルカリ金属、アルカリ金属水素化物またはアルカリ金属の存在下、ビフェノールと3-アルキル-3-クロロメチルオキセタンまたは3-クロロメチルオキセタンとを反応させる方法が挙げられ、さらに、ビフェノールを水酸化アルカリ金属、アルカリ金属水素化物またはアルカリ金属と反応させて、アルカリ金属塩とした後、該アルカリ金属塩と3-アルキル-3-クロロメチルオキセタンまたは3-クロロメチルオキセタンと反応させることも可能である。これらの反応において、必要であれば有機溶媒を用いてもよく、特に芳香族炭化水素系溶媒を用いることが好ましく、例えば、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等が好適に用いられる。

【0018】前記ビフェノールとしては、4, 4'-ビフェノール、2, 2'-ビフェノール、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ビフェノールおよび3, 3', 5, 5'-テトラメチル-2, 2'-ビフェノール等が挙げられ、これらの中でも、入手のし易さの面から、4, 4'-ビフェノールおよび2, 2'-ビフェノールが好ましい。

【0019】水酸化アルカリ金属としては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等が挙げられ、これらの水

酸化アルカリ金属は粉末状態または5~60重量%水溶液状態で用いることが好ましく、40~50重量%水溶液状態で用いることが特に好ましい。また、アルカリ金属水素化物としては、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウム等が挙げられ、アルカリ金属としては、ナトリウムおよびカリウム等が挙げられる。上記水酸化アルカリ金属などの使用量は、ビフェノール1モルに対して、1~4モルであることが好ましく、より好ましくは1.6~2.6モルである。

【0020】上記反応における反応温度は80~150℃であることが好ましく、特に好ましくは100~120℃である。反応時間は、反応温度にもよるが4~12時間が好適である。さらに、上記反応に水酸化アルカリ金属水溶液を用いる場合、反応速度を上げる目的で相間移動触媒を使用することが好ましい。相間移動触媒としては、公知の相間移動触媒(例えば、W. P. Weber, G. W. Gokel共著、田伏岩夫、西谷孝子共訳「相間移動触媒」、(株)化学同人発行などに記載のもの)のいずれも用いることができるが、これらの中でも、触媒としての能力の高さから、有機第4級アンモニウム塩およびホスホニウム塩が好ましい。具体例としては、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド、テトラ-n-ブチルアンモニウム硫酸水素塩、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロミド、トリオクチルエチルホスホニウムクロリドおよびテトラフェニルホスホニウムクロリドなどが挙げられる。相間移動触媒の使用量は、ビフェノールに対して重量比で0.1~30%であることが好ましく、特に好ましくは1~10%である。

【0021】反応終了後は、室温まで冷却して有機相あるいは有機固体物を取り出し、水洗および乾燥させて目的とするオキセタン環を有するビフェニル誘導体を得ることが出来る。得られた化合物は $^1\text{H-NMR}$ および ^{13}C

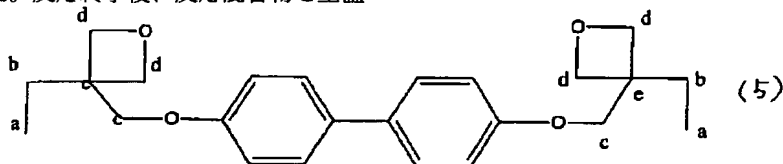
C-NMRにより構造が確認できる。

【0022】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

温度計、冷却器、攪拌装置および滴下漏斗を備えた1000mlの三口丸底フラスコに、4, 4'-ビフェノール100.9g (0.54mol)、3-クロロメチル-3-エチルオキセタン191.9g (1.42mol) および触媒としてテトラブチルホスホニウムブロミド9.8gを入れ、80℃で加熱攪拌した。これに、48重量%の水酸化カリウム水溶液168.4g (1.44mol)を滴下漏斗から30分間かけて滴下した。滴下終了後、還流するまで(約110℃)昇温し、還流下で8時間反応を続けた。反応終了後、反応混合物を室温*



【0024】¹N-NMR (CDCl₃ 溶媒) の測定結果: δ (ppm) J(Hz); (a) 0.95 (t J=8Hz), (b) 1.90 (q J=8Hz), (c) 4.11 s, (d) 4.54 (dd J=26Hz J=6Hz), (芳香環) (f) 6.98~7.01, (g) 7.47~7.50

¹³C-NMR (CDCl₃ 溶媒、1H照射) の測定結果: δ (ppm); (a) 8.21, (b) 26.72, (c) 70.39, (d) 78.18, (e) 43.23, (芳香環) (f) 114.80, (g) 127.75, (i) 133.74, (h) 158.22

【0025】実施例2

4, 4'-ビフェノールを2, 2'-ビフェノールに変えた以外は、実施例1と同じ反応操作をおこなった。得られた反応液は、液状であったため、水500mlを加え、有機相を分液漏斗で分離した。その後、分液漏斗に有機相と水200ccを入れ、良く振り分離した。この操作を3回繰り返し、次いで、減圧乾燥器で乾燥し、茶褐色の液体が得られた。得られた化合物はGC分析より、その純度は99%であり、収率は83モル%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR (1H照射)の結果より得られた化合物は、下記式(6)で表される、2, 2'-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ビフェニルであると同定された。なお、図3および図4に2, 2'-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ビフェニルの¹H-NMRおよび¹³C-NMRのチャートを示す。

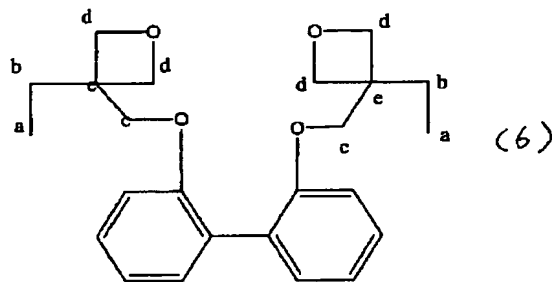
【0026】

【化7】

*まで冷却して、純水を500ml添加し、よく攪拌した後、析出物を口別した。この析出物を200mlの水で3回洗浄し、続いて100mlのメタノールで3回洗浄した。次いで、減圧乾燥器で乾燥し、169.3gの白色結晶を得た。GC分析の結果、得られた化合物の純度は99%であり、収率は81モル%であった。¹H-NMRおよび¹³C-NMR (1H照射)の結果より、得られた化合物は下記式(5)で表される4, 4'-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ビフェニルであると同定された。なお、図1および図2に4, 4'-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ビフェニルの¹H-NMRおよび¹³C-NMRのチャートを示す。

【0023】

【化6】



【0027】¹N-NMR (CDCl₃ 溶媒) の測定結果: δ (ppm) J(Hz); (a) 0.73 (t J=7Hz), (b) 1.59 (q J=7Hz), (c) 3.98 s, (d) 4.27 (dd J=18Hz J=6Hz), (芳香環) (f) (h) 6.97~7.03, (g) (i) 7.22~7.32

¹³C-NMR (CDCl₃ 溶媒、1H照射) の測定結果: δ (ppm); (a) 7.95, (b) 26.59, (c) 71.45, (d) 78.09, (e) 43.24, (芳香環) (f) 113.07, (h) 120.77, (g) (i) 128.48, 128.61, (j) 131.24, (k) 156.37

【0028】

【発明の効果】本発明のオキセタン環を有するビフェニル誘導体は、1分子中に2個のオキセタン環を含有しているため、光または熱による硬化速度が極めて早く、また、これらの化合物から得られる光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂は高屈折率であり、かつ、硬化性、耐熱性および機械特性などにも優れ、塗料、コーティング材、接着剤およびレンズ等に利用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた4, 4'-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ビフェニルの¹H-NM

Rチャートを示す。

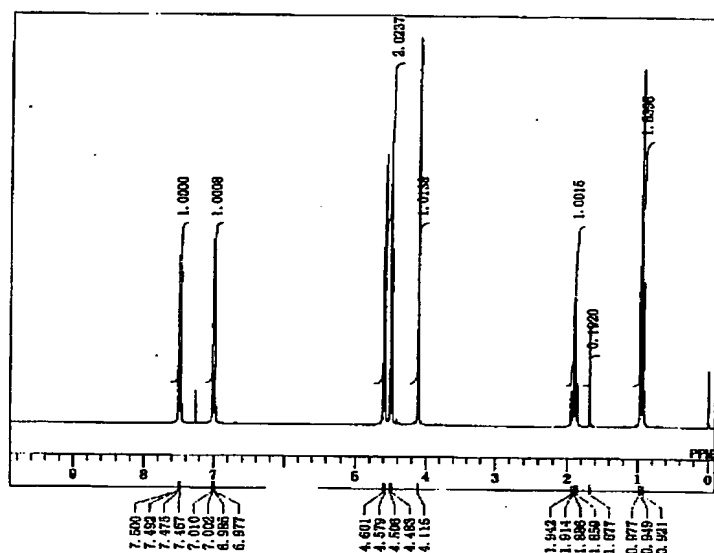
【図2】実施例1で得られた4, 4'-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ビフェニルの ^{13}C -NMRのチャートを示す。

【図3】実施例2で得られた2, 2'-ビス(1-エチル*

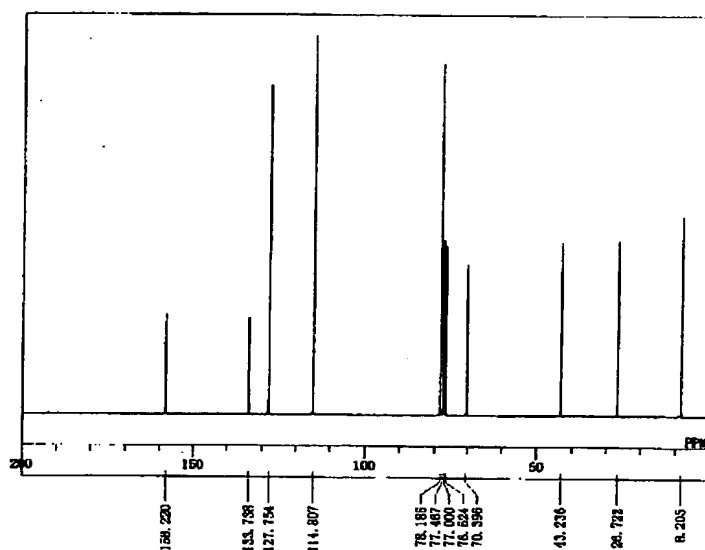
*-3-オキセタニルメトキシ)ビフェニルの ^1H -NMRチャートを示す。

【図4】実施例2で得られた2, 2'-ビス(1-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ビフェニルの ^{13}C -NMRのチャートを示す。

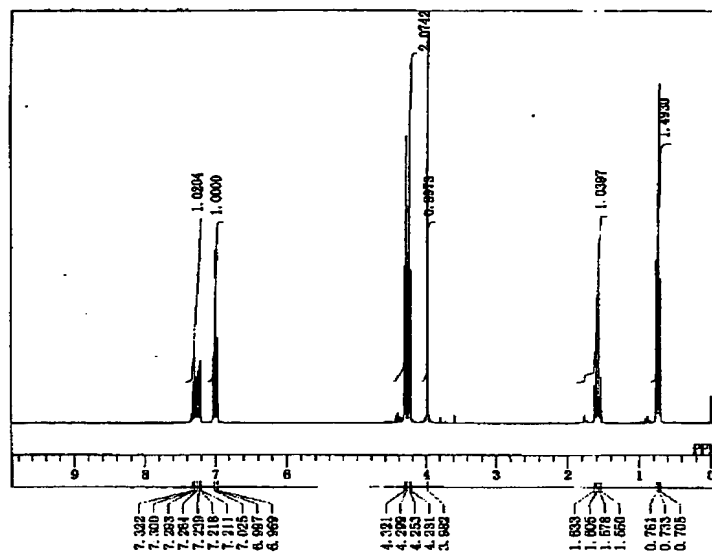
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

